

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 39/00

D 01 f, 7/04

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b5, 39/00

29 b, 3/60

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2159 757

Aktenzeichen: P 21 59 757.9

Anmeldetag: 2. Dezember 1971

Offenlegungstag: 7. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

53

Unionspriorität

53

Datum: —

53

Land: —

51

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Formmassen auf Basis ungesättigter Polyester zum Herstellen selbstverlöschender Gießharzformteile

61

Zusatz zu: —

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Dr. Beck & Co AG, 2000 Hamburg

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Boockmann, Gerhard, 6452 Steinheim

DT 2159757

Hamburg, den 30. Nov, 1971

Anmelder: Dr. Beck & Co. AG, Hamburg 28, Eiselensweg 5-11

Formmassen auf Basis ungesättigter Polyester
zum Herstellen selbstverlöschender Giessharz-
formteile.

2159757

Es ist bekannt, selbstverlöschende Formteile aus Formmassen auf Basis von ungesättigten Polyestern herzustellen. Solche Formmassen enthalten Polyester mit mehr oder weniger grossen Anteilen von Halogen wie Chlor und Brom und ggf. zusätzlich in das Harzmolekül eingebaute oder als Füllstoffe oder Weichmacher zugesetzte Synergisten wie Verbindungen des Phosphors und Antimons. Geeignete Zusammensetzungen derart aufgebauter Formmassen erlauben es, Formteile herzustellen, die selbst bei wiederholter Beflammung oder sonstigem Einwirken einer intensiven Zündquelle jeweils nach Entfernen der Zündquelle innerhalb von Sekunden wieder verlöschen, wobei während des Zündens und danach ein Verlust an organischer Substanz eintritt, der bei gut selbstverlöschenden Formteilen nach wiederholter Beflammung zum vollständigen Ausbrennen der organischen Anteile führen kann, ohne dass zu irgendeinem Zeitpunkt selbständiges Weiterbrennen über längere Zeiträume beobachtet wird.

Obwohl derartige Formteile die Ausbreitung eines Brandes nicht fördern, stellen sie doch keine brauchbare technische Lösung dar. Durch die Einwirkung von Zündquellen entstehen korrosive Gase wie Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, die an Gebäuden und Geräten, auch dort, wo keine direkte Flammwirkung aufgetreten ist, erhebliche Folgeschäden verursachen können.

Es ist bekannt, die selbstverlöschenden Eigenschaften von Formteilen durch den Einsatz von mit Aluminiumhydroxyd gefüllten Formmassen zu verbessern. So wird z.B. kriechstromfestes Isoliermaterial für elektrische Geräte nach der Deutschen Auslegeschrift 1121670 dadurch erhalten, dass man Polyesterharze mit Aluminiumhydroxyd füllt.

- 2 -

309823/1001

2159757

Die Deutsche Auslegeschrift 1182427 beschreibt Pressmassen auf Basis chlorhaltiger ungesättigter Polyester mit Aluminiumhydroxyd als Füllstoff. Die daraus hergestellten Isolatoren weisen verbesserte Kriechstromfestigkeit und verbesserte Flammbeständigkeit auf.

Nach Modern Plastics, 1965, Seite 202, ist ein mit Aluminiumhydroxyd gefülltes Polyester-Premix-System bei 30% Harzgehalt hinsichtlich der Flammbeständigkeit einem System aus halogenhaltigem Harz und Antimonoxyd vergleichbar. Auch der Einsatz von Stickstoffverbindungen wie Melamin oder Cyanursäure wurde schon vorgeschlagen. Nach der deutschen Patentanmeldung L 15 202 wird bei unter Einwirkung elektrischer Lichtbögen stehenden Gießharzisoliertkörpern die Kriechstromfestigkeit durch Zusatz stickstoffhaltiger Verbindungen wie Melamin verbessert.

Die Offenlegungsschrift 1669820 beschreibt ebenfalls mit Melamin oder Cyanursäure gefüllte ungesättigte Polyesterharzmischungen für den Gießharzsektor, die Formkörper mit verbesserter Kriechstromfestigkeit ergeben.

Nun ist die Beanspruchung durch den Lichtbogen verhältnismässig gering, so dass auch schon geringere Zusätze an Aluminiumhydroxyd oder Melamin bzw. Cyanursäure zur Erreichung der Kriechstromfestigkeit ausreichend sind.

Zur Erzielung guter selbstverlöschender Eigenschaften sind jedoch sehr hohe Zusätze dieser Füllmittel erforderlich. Unter guten selbstverlöschenden Eigenschaften soll das oben beschriebene Verhalten verstanden werden, dass unter Flammwirkung die organischen Bestandteile des Formteils vollständig abgebaut werden, ohne dass zu irgendeinem Zeitpunkt selbsttätiges Weiterbrennen über längere Zeiträume beobachtet wird. Um diese Eigenschaft zu erreichen, müssen drei Gewichtsteile der erwähnten Füllstoffe auf ein Gewichtsteil brennbare organische Substanz eingesetzt werden. Es ist schon erwähnt worden, dass entsprechend geringere Zusätze einen ausreichenden Effekt erzielen, wenn halogenhaltige organische Substanzen mit eingesetzt werden. Derartige Formteile führen im Brandfall jedoch zu den schon erwähnten

309823/1001

2159757

Sekundärschäden.

Für die Herstellung von Formteilen sind verschiedene technische Verfahren brauchbar. Für viele Zwecke sind besonders duroplastische Formteile interessant. Zur Herstellung dieser Formteile wird eine Formmasse unter Formgebung gehärtet. Die Formgebung kann dabei unter Normaldruck durch Giessen oder unter erhöhtem Druck durch Pressen erfolgen.

Für die Anwendung als Giessharz kommen nur solche Formmassen infrage, die eine ausreichend niedrige Viskosität haben, um eine Formgebung ohne Anwendung von äusserem Druck zu ermöglichen.

Durch den Zusatz von Füllstoffen zu flüssigen Formmassen wird die Viskosität erhöht. Bei sehr hohen Füllgraden, wie sie erforderlich sind, um ausreichende selbstverlöschende Eigenschaften mittels der oben erwähnten Füllstoffe zu erzielen, tritt eine derartige Viskositätserrhöhung ein, dass die Verarbeitung im Giessverfahren nicht mehr möglich ist.

Obwohl nun bekannt ist, dass die erwähnten Füllstoffe flammlöschende Eigenschaften vermitteln, ist diese Fähigkeit in Giessharzsystemen nicht nutzbar gemacht worden, weil eine zu starke Viskositätserrhöhung beobachtet wurde. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, die vorteilhaften Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd und Melamin sowie Cyanursäure und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen dieser Art für die Anwendung im Giessharzsektor möglich zu machen.

Es wurde nun gefunden, dass bei Einsatz von mit cyclischen Imidgruppen modifizierten ungesättigten Polyesterharzen, deren Herstellung an anderer Stelle beschrieben und geschützt ist, zur Erreichung guter selbstverlöschender Eigenschaften ein kleinerer Anteil der erwähnten Füllstoffe erforderlich ist, so dass Formmassen erhalten werden, die im Giessverfahren verarbeitbar sind.

Erfindungsgemäss ist zur Erzielung ausreichender flammlöschender Eigenschaften in den/^{Formmassen} zur Herstellung von Formteilen ein Gehalt von 60 - 70% einer Mischung der erwähnten Füllstoffe und 30 - 40% des speziellen ungesättigten Polyesterharzes erforderlich.

309823/1001

2159757

Das ist überraschend, da die ungesättigten Polyesterharze ohne Imidgruppen und die imidgruppenhaltigen ungesättigten Polyesterharze als solche gleich gut brennen.

Gegenstand der Erfindung sind Formmassen zur Herstellung selbstverlöschender Giessharzformteile auf Basis ungesättigter Polyester, die ein Kondensationsprodukt aus α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden mit mehrwertigen sowie ggf. einwertigen Alkoholen und ggf. ein- und mehrwertigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren copolymerisierbare Monomere, die Polymerisation initiierende Substanzen sowie ggf. die Polymerisation inhibierende und/oder beschleunigende Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Mischung von

- A. 5 - 25 Gewichts-% Aluminiumhydroxyd ($\text{Al}(\text{OH})_3$),
- B. 35 - 65 " " Melamin und/oder Cyanursäure und
- C. 30 - 40 " " eines halogenfreien, cyclische Imidgruppen enthaltenden ungesättigten Polyesters mit einem Imidstickstoffgehalt von mindestens 0,3% im Polyester ausschliesslich der Monomeren bestehen.

Unter Imidgruppen enthaltenden ungesättigten Polyestern sollen in diesem Zusammenhang die Polyester nebst allen dazugehörigen Zusätzen wie Inhibitoren, Beschleuniger und Initiatoren sowie Monomere verstanden werden. In dem folgenden Dreiecksdiagramm ist der die Erfindung betreffende Bereich schraffiert dargestellt.

Die erfindungsgemässen Formmassen enthalten demnach 1) Aluminiumhydroxyd, 2) Melamin und/oder Cyanursäure, 3) ein Kondensationsprodukt aus Maleinsäure und/oder Fumarsäure mit mehrwertigen Alkoholen und ggf. auch einwertigen Alkoholen sowie ggf. ein- und mehrwertigen anderen Carbonsäuren, wobei mindestens einer der eingesetzten Alkohole oder Carbonsäuren cyclische Imidgruppen enthält und 4) monomere copolymerisierbare Substanzen wie Styrol, Acrylsäureester, substituierte Vinylbenzole usw. sowie 5) die Polymerisation inhibierende Substanzen wie organische Peroxyde und 7) ggf. die Polymerisation beschleunigende Stoffe wie tertiäre aromatische Amine

308823/1001

2159757

oder Kobaltseifen. Für die Anwendung der erfindungsgemässen Formmassen ist es vorteilhaft, Mischungen aus allen Bestandteilen der Formmasse mit Ausnahme der die Polymerisation initiiierenden Verbindungen herzustellen, die eine ausreichende Lagerfähigkeit auch für den Versand mit üblichen Verkehrsmitteln besitzen und dann nach Zusatz der die Polymerisation initiiierenden Substanzen in kurzer Zeit bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen zu Formkörpern gehärtet werden können.

Bekannterweise wird der Durchgangswiderstand und der dielektrische Verlustfaktor von Formteilen durch den Gehalt an Aluminiumhydroxyd verschlechtert. Es wäre deshalb wünschenswert, als schwer entflammbar machenden Füllstoff möglichst ausschliesslich Stickstoffverbindungen wie Melamin und Cyanursäure einzusetzen. Die damit festgestellten Formteile zeigen jedoch bei Beflammung ein ungünstigeres Verhalten. Diese Formteile neigen nach Entfernen der Zündflamme und nach dem ersten Verlöschen zur wiederholten Entzündung, selbst dann, wenn sehr grosse Anteile der Stickstoffverbindungen eingesetzt werden. Als überraschend günstig haben sich die obengenannten Mischungen erwiesen.

Bevorzugt werden Aluminiumhydroxyd der Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit einer Korngrösse $< 35 \mu\text{m}$ und Melamin mit einer mittleren Korngrösse von $20 \mu\text{m}$ verwendet.

Die erfindungsgemässen Formmassen können in der Elektroisoliertechnik überall dort mit Vorteil angewendet werden, wo erhöhte Brandsicherheit gefordert wird. Bevorzugte Anwendungsgebiete sind der Verguss von Hochspannungstransformatoren und Spannungsvervielfachern der Fernsehgeräte sowie der Umguss von Sammelschienen für Hochspannungsanlagen. Gegenüber den bekannten Formmassen zur Herstellung selbstverlöschender Formteile bieten die beanspruchten Mischungen den Vorteil der Verarbeitung unter Normaldruck, einer guten Lagerfähigkeit, sehr guter selbstverlöschender Eigenschaften sowie guter elektrischer Eigenschaften.

2159757

I. Herstellung eines ungesättigten Polyesters 1 (Standardprodukt)

| | | | |
|---------|-------------------------------|---------|-------|
| Rezept: | Propylenglykol | 3,3 Mol | 251 g |
| | Maleinsäureanhydrid | 2 Mol | 196 g |
| | Tetrahydrophthalsäureanhydrid | 1 Mol | 152 g |
| | Hydrochinon | | 0,1 g |

Die aufgeführten Rohstoffe wurden in einer 1 l-Dreihalsapparatur versehen mit Rührer, Thermometer und Destillationseinrichtung innerhalb von 6 Stunden auf 190°C erhitzt, weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, wonach 50 ml wässriges Destillat überdestilliert waren. Anschliessend wurde langsam steigend Vakuum angelegt und bei 190°C und 30 Torr kondensiert, bis die Säurezahl 40 betrug. Der so hergestellte ungesättigte Polyester wurde mit 0,01 Gew.-% (0,06 g) Benzochinon versetzt und mit 300 g Styrol gelöst. Dann wurde 1 % einer 10%igen Lösung von Kobaltoctoat in Styrol, berechnet auf das erhaltene Endprodukt, zugegeben.

II. Herstellung eines imidgruppenhaltigen ungesättigten Polyesters 2

| | | | |
|---------|--------------------------------------|-------|-------|
| Rezept: | N-β-Hydroxyäthyltetrahydrophthalimid | 2 Mol | 390 g |
| | Maleinsäureanhydrid | 3 Mol | 294 g |
| | Neopentylglykol | 1 Mol | 104 g |
| | Glycerin | 1 Mol | 92 g |
| | Hydrochinon | | 0,1 g |

Entsprechend der Herstellung des Polyesters 1 wurde aus den angegebenen Rohstoffen ein ungesättigter Polyester hergestellt, welcher nach Beendigung der Vakuumkondensation eine Säurezahl von 25 aufwies. Nach Zugabe von 0,1 g Benzochinon und 450 g Styrol sowie 1% einer 10%igen Kobaltoctoatlösung - berechnet auf das Endprodukt - lag ein ungesättigtes Polyesterharz mit einer Viskosität von 1000 cP vor.

309823/1001

2159757

Zum Nachweis des überraschenden Vorteils des imidgruppenmodifizierten Harzes gegenüber dem Standardharz wurden von beiden Materialien mit Aluminiumhydroxyd F, einem Verkaufsprodukt der Martinswerke GmbH, Bergheim-Erft, gefüllte Formmassen hergestellt. Die Formmassen wurden nach Zusatz von jeweils 1 % Methyläthylketonhydroperoxyd 50%ig in Dimethylphthalat in Reagenzgläser mit 15 mm Innendurchmesser gegossen und ausgehärtet.

Zur Beurteilung der selbstverlöschenden Eigenschaften werden diese Reagenzglasstäbe nach dem Entformen in einem Winkel von 45° über die Spitze des blauen Kegels einer Teclubrennerflamme mit 6 cm Kegellänge und 12 cm Gesamtflammenlänge gehalten. Die Reagenzglasstäbe werden jeweils 15 Sekunden gezündet, danach wird die Nachbrennzeit gemessen. Der Test wird solange wiederholt, bis eine Nachbrennzeit von länger als 10 Sekunden gefunden wird. Die Anzahl der Zündungen bis zu diesem Punkt ist ein Mass für die Qualität hinsichtlich der selbstverlöschenden Eigenschaften. Erfahrungsgemäss tritt kein längeres Nachbrennen mehr auf, wenn mehr als 10 Zündungen gehalten werden. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass das imidmodifizierte ungesättigte Polyesterharz im Verhältnis 40 zu 60 mit Aluminiumhydroxyd gefüllt den gestellten Anforderungen genügt. Das Standardharz entspricht jedoch selbst bei einem Gehalt von 70% Aluminiumhydroxyd im Formteil noch nicht den Anforderungen. Formmassen mit höheren Füllstoffgehalten lassen sich im Giessverfahren nicht mehr verarbeiten. Auch bei einem Aluminiumhydroxydgehalt, der unterhalb der genannten Werte liegt, ist der Vorteil der imidmodifizierten Harze in der Tabelle 1 noch deutlich feststellbar.

.III. Herstellung eines imidmodifizierten ungesättigten Polyesters 3

| | | | |
|---------|--------------------------------------|---------|--------|
| Rezept: | N-β-Hydroxyäthyltetrahydrophthalimid | 1,8 Mol | 351 g |
| | Maleinsäureanhydrid | 1,2 Mol | 118 g |
| | Neopentylglykol | 5,4 Mol | 562 g |
| | Trimethylolpropan | 0,6 Mol | 80 g |
| | Adipinsäure | 6,0 Mol | 876 g |
| | Hydrochinon | | 0,01 g |

309823/1001

2159757

N- β -Hydroxyäthyltetrahydrophthalimid und Maleinsäureanhydrid wurden in oben beschriebene Apparatur eingefüllt und auf 80°C erhitzt, worauf eine exotherme Reaktion eintrat und die Temperatur auf 130°C stieg.

Nach dieser Reaktion wurden die restlichen Rohstoffe zugegeben. Dann wurde in 7 Stunden auf 210°C geheizt. Nach weiteren 2 Stunden betrug die Säurezahl 50-60. Darauf wurde innerhalb von 2 Stunden Vakuum angelegt und bis auf 30 Torr gesteigert. Bei 210°C und 30 Torr Vakuum wurde 2 Stunden kondensiert, wonach die Säurezahl 21 betrug. Das erhaltene Polyesterharz wurde 2:1 in Styrol gelöst und mit 1% einer 10%igen Kobaltoctoatlösung versetzt.

Dieses Harz ergibt gehärtet sehr elastische Formteile.

Mit dem Harz hergestellte Formmassen eignen sich als Umgussmasse auch für grössere Giesslinge. In einem solchen Harz kommen besonders die nachteiligen Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften zum Ausdruck, vergl. Dielektrizitätskonstante in Versuch 3 der Tabelle 2. Aus den weiteren Versuchen der Tabelle 2 ist der Grund für die Einschränkung des Gehaltes an Aluminiumhydroxyd zu ersehen. Bei ausschliesslicher Verwendung von Melamin als Füllstoff sind die selbstverlöschenden Eigenschaften ungenügend, vergl. Zündungen in Versuchen 4, 6 und 7 der Tabelle 2. Besonders günstig sind die Mischungen von Aluminiumhydroxyd und Melamin in den beanspruchten Grenzen, vergl. Versuche 1, 2 und 8 hinsichtlich Zündungen und Dielektrizitätskonstante.

Patentanspruch

Formmassen zur Herstellung selbstverlöschender Giessharzformteile auf Basis ungesättigter Polyester, die ein Kondensationsprodukt aus α, β -ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden mit mehrwertigen sowie ggf. einwertigen Alkoholen mit ggf. ein- und mehrwertigen gesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, copolymerisierbare Monomere, die Polymerisation initiiierende Substanzen sowie ggf. die Polymerisation inhibierende und/oder beschleunigende Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer Mischung von

- A. 5 - 25 Gewichts-% Aluminiumhydroxyd ($Al(OH)_3$),
- B. 35 bis 65 Gewichts-% Melamin und/oder Cyanursäure und
- C. 30 bis 40 Gew.% eines halogenfreien, cyclische Imidgruppen enthaltenden ungesättigten Polyesters mit einem Imidstickstoffgehalt von mind. 0,3 % im Polyester ausschliesslich der Monomeren, bestehen.

Tabelle 1

| Versuch | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|----|-----|----|-----|----|-----|----|----|----|----|
| Gewichtsteile Polyester 2 imidgruppenhaltig | | 30 | | 33 | | 40 | | 45 | | 50 |
| Gewichtsteile Polyester 1 (Standardprodukt) | 30 | | 33 | | 40 | | 45 | | 50 | |
| Gewichtsteile $Al(OH)_3$ | 70 | 70 | 67 | 67 | 60 | 60 | 55 | 55 | 50 | 50 |
| Zündungen | 9 | >10 | 6 | >10 | 5 | >10 | 4 | 9 | 1 | 6 |

40.

2159757

309823/1001

Tabelle 2

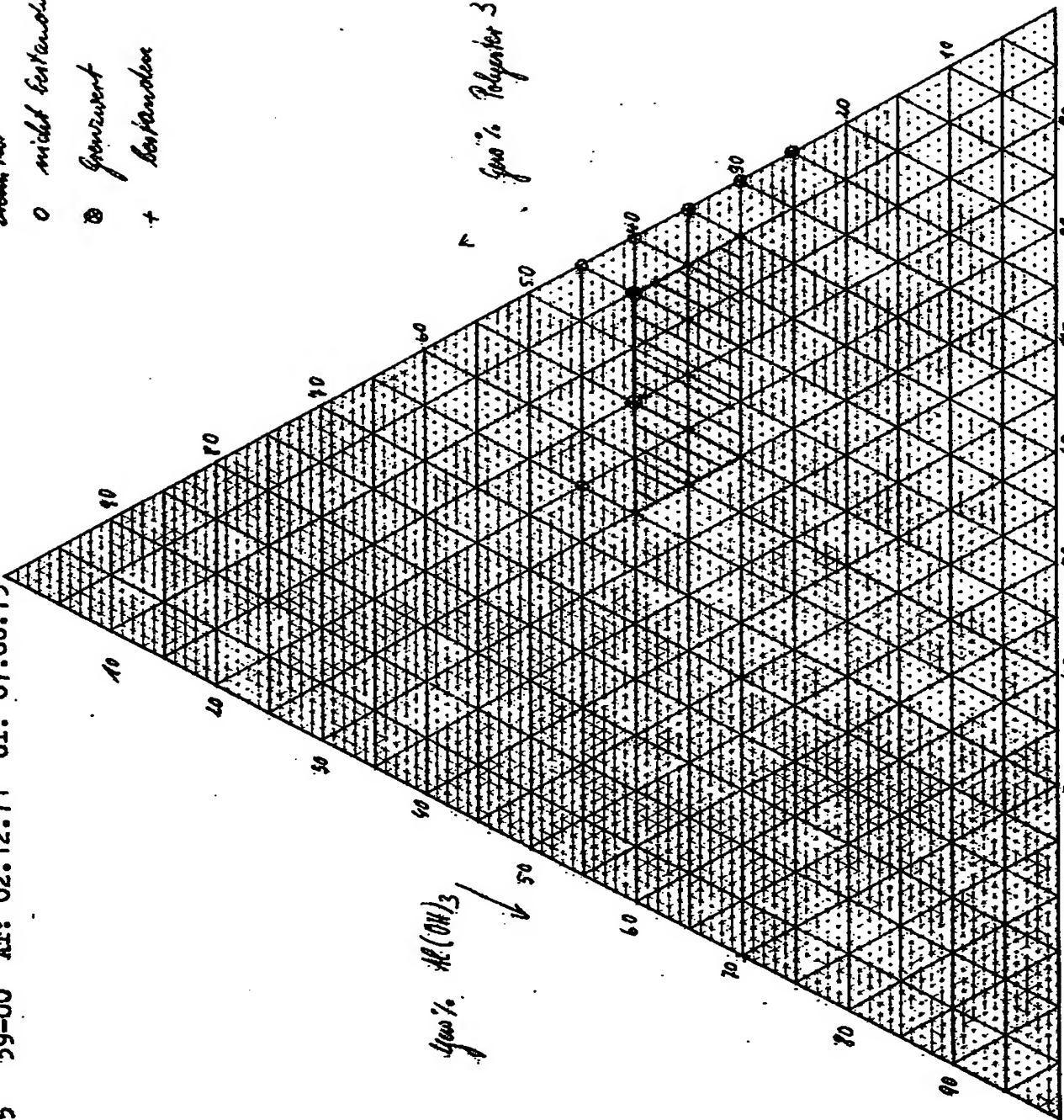
| Versuch | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 ^b |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| Gewichtsteile Polyester 3 imidgruppenhaltig | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 35 | 40 | 40 |
| Gewichtsteile Al(OH) ₃ | 5 | 25 | 70 | | 40 | 0 | 0 | 5 |
| Gewichtsteile Melamin | 65 | 45 | | 70 | 30 | 65 | 60 | 55 |
| Methyläthylketon- peroxyd 50 % | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Zündungen | >10 | >10 | >10 | 9 | >10 | 6 | 3 | 10 |
| Dielektrizitäts- konstante bei 60°C | 5,2 | 5,2 | 7,0 | 5,1 | 5,5 | 5,1 | 5,1 | 5,1 |

309823/1001

Brown leaf
 O mild rot
 @ spore
 + rot

gms % Polyester 3

39 b 5 39-00 AT: 02.12.71 OT: 07.06.73



NT 37578
 gms % Hekman

COPYRIGHT

